

RESIST PATTERN FORMING METHOD

Publication number: JP1094342 (A)

Publication date: 1989-04-13

Inventor(s): ISHIO NORIAKI

Applicant(s): MITSUBISHI ELECTRIC CORP

Classification:

- **international:** G03C1/72; G03F7/30; G03F7/32; H01L21/027; H01L21/30; G03C1/72; G03F7/30; G03F7/32; H01L21/02; (IPC1-7): G03C1/72; G03C5/24; G03F7/00; H01L21/30

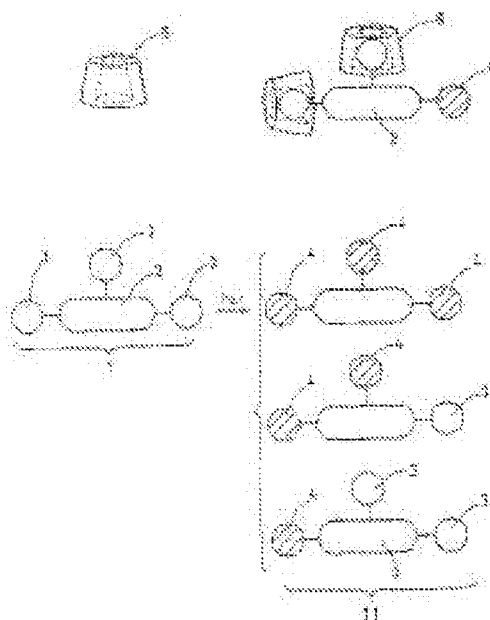
- **European:** G03F7/32A

Application number: JP19870253329 19871006

Priority number(s): JP19870253329 19871006

Abstract of JP 1094342 (A)

PURPOSE:To make the generation of a resist residual difficult, and to improve the dimensional accuracy of a fine resist pattern by incorporating a chelate material in an alkaline aqueous solution as a developer. **CONSTITUTION:**In the photosensitive resin which acts to the photosensitive component of a novolak type positive resist as a dissolution inhibitor, said resin 1 is composed of a ballast molecule 2 and plural numbers of photosensitive quinone diazide groups 3. When the developer incorporated a cyclodextrin 5 in the alkaline aqueous developer is used for the development of the resist pattern, the chelate compd. 6 accepted an unreactive quinone diazide group 3 as a guest, into the cyclodextrin 5 is formed.; As the obtd. chelate compd. 6 makes soluble for the alkaline aqueous solution, the solubility of the photosensitive agent contained in an unreactive part, namely, the unreactive quinone diazide group 3 against an alkaline solution is improved. Accordingly, the residue of the resist pattern after the development processing is removed.



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-94342

⑤ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	④ 公開 平成1年(1989)4月13日
G 03 C 5/24	3 1 1	7267-2H	
	3 2 1	7267-2H	
G 03 F 7/00	1 0 1	6906-2H	
H 01 L 21/30	3 6 1	L-7376-5F	審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑬ 発明の名称 レジストパターンの形成方法

⑭ 特 願 昭62-253329

⑮ 出 願 昭62(1987)10月6日

⑯ 発 明 者 石 尾 則 明 兵庫県伊丹市瑞原4丁目1番地 三菱電機株式会社エル・エス・アイ研究所内

⑰ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

⑱ 代 理 人 弁理士 大岩 増雄 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

レジストパターンの形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) 基板上にノボラック系樹脂と溶解阻止剤とからなるポジ型レジストを塗布し、その所定部分を露光した後、前記ポジ型レジストをアルカリ水溶液で現像するレジストパターンの形成方法において、

前記アルカリ性水溶液中に包接材料を含むことを特徴とするレジストパターンの形成方法。

(2) 前記包接材料は、シクロデキストリンである、特許請求の範囲第1項に記載のレジストパターンの形成方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明はレジストパターンの形成方法に関し、特に半導体集積回路等の半導体装置製造でのリソグラフィ工程におけるレジストパターンの形成方法に関するものである。

〔従来の技術〕

半導体装置の高集積化に伴ない、レジストの微細パターンを形成する技術が重要になってきている。半導体装置製造のリソグラフィ工程では微細化に伴ない、解像力の優れたノボラック系ポジ型レジストが多量に使われている。ノボラック系ポジ型レジストはノボラック系樹脂と溶解阻止剤とから構成される。このポジ型レジストに紫外線、電子線、X線、イオンビーム等の高エネルギー放射線を照射すると、照射部の溶解阻止剤が分解あるいは化学変化を起こして溶解阻止能力が低下する。そのため、照射部分と未照射部分との間でアルカリに対する溶解速度の差が生じる。この溶解速度の差を利用してアルカリ性の現像液を用いて現像し、微細パターンを形成している。

たとえば、フォトリソグラフィ工程では、ノボラック系ポジ型レジストの1つである商品名TSMR-8800(東京応化製)のレジストを基板上に1.0 μ mの膜厚で塗布し、ベーキング後に、波長436nmの紫外線で露光する。その後、テ

トラメチルハイドロオキサイドアンモニウムを含むアルカリ性現像液である商品名NMD-W(東京応化製)を用いて現像し、さらに引き続いて商品名NMD-R2(東京応化製)を用いて現像することによって、レジストパターンが形成される。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、上述の方法によれば、ノボラック系ポジ型レジストの照射部分から未反応の感光性の溶解阻止剤や高分子量のノボラック系樹脂、未照射部分からは未反応の溶解阻止剤などの難溶性物質がアルカリ性現像液中に浮遊・沈澱し、これらは残渣となるという問題点があった。

そこで、たとえば、ノボラック系ポジ型レジストである商品名TSMR-8800のレジストを用いた場合において、このような残渣をなくすために現像液として商品名NMD-Wのアルカリ性溶液に引き続いて商品名NMD-R2の現像液を用いて現像している。しかし、この方法によれば現像処理を2回行なわなければならない、現像工程が複雑になるという欠点があった。また、残渣を

なくす目的で商品名NMD-R2の現像液のみを用いて現像すると、未照射部のレジストの膜減り(膜厚が薄くなる現象)が大きくなるなどの問題点が発生していた。

そこで、この発明は上記のような問題点を解消するためになされたもので、現像処理後の残渣をなくすことができるとともに未照射部の膜減りも小さく、現像工程も単純であるレジストパターンの形成方法を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

この発明に従ったレジストパターンの形成方法は、基板上にノボラック系樹脂と溶解阻止剤とからなるポジ型レジストを塗布し、その所定部分を露光した後、このポジ型レジストをアルカリ水溶液で現像するレジストパターンの形成方法において、現像液としてのアルカリ性水溶液中に包接材料を含むようにしたものである。

〔作用〕

この発明における現像液としてのアルカリ性水溶液中に含まれる包接材料は包接化合物を形成す

る環状の物質で、環の外側は水に馴染みやすい親水性、環の内側は逆に水に馴染みにくい疎水性の性質を有する。そのため、この包接材料は溶解阻止剤などのアルカリ難溶性の化合物をゲストとして環の内側に取込むホストの役割を果たす。したがって、現像処理後の残渣となり得る難溶性物質はこの包接材料の内部に取込まれ、包接化合物となり、アルカリに対して可溶となる。

〔実施例〕

以下、この発明の一実施例を図について説明する。

第1図はノボラック系ポジ型レジストの感光成分であり、溶解阻止剤として作用する感光性樹脂の一例を示す模式図である。図において、感光性樹脂1はバインダ樹脂2と複数個の感光性のキノンジアジド基3とから構成される。キノンジアジド基3は感光し、水加反応すると、インデンカルボン酸基4が生成する。

ノボラック系樹脂に第1図に示すような溶解阻止剤としての感光性樹脂を加えたものからなるノ

ボラック系ポジ型レジストを基板上に塗布し、紫外線で露光した。露光部の感光性樹脂1はキノンジアジド基3が光分解反応し、転位反応を経て水加反応によりインデンカルボン酸基4が生成された(第1図にhと示される)。ところが、反応後の露光部の感光性樹脂1には図に示すように未反応のキノンジアジド基3を含むものがあり、これらはアルカリに対する可溶性が弱く、沈澱しやすい。そこで、アルカリ水溶性の現像液に、第2図に模式的に示されるシクロデキストリン5を添加した現像液を用いて、現像すると、シクロデキストリン5が未反応のキノンジアジド基3をゲストとして取込んだ包接化合物6を形成する。このように形成された包接化合物6の模式図は第3図に示されている。この包接化合物6はアルカリ性水溶液に対して可溶となるので、未反応部分の感光剤、すなわち、未反応のキノンジアジド基3のアルカリに対する溶解性が改善され得る。したがって、現像処理後の残渣が解消される。

上述の方法にしたがったレジストパターン形成

は具体的には次のように行なわれる。Si基板にノボラック系ポジ型レジストである商品名TSMR-8800のレジストを1.2 μ mの膜厚で塗布した。これを温度95℃で6分間ホットプレートでベーキングした後、型番NSR-1505G IIIAのニコン製ステッパーを用いて、波長436nmの紫外光を照射量220mJ/cm²で照射した。照射後、2.4%の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に β -シクロデキストリンを0.1%加えた液で現像した。このようにして、レジストの残渣を発生させずにサブミクロンオーダのレジストパターンが形成された。

また、上記のレジストと感光成分が異なったノボラック系ポジ型レジストである商品名RE-5000P(日立化成製)のレジストをSi基板に塗布し、軟X線を照射量400mJ/cm²で、あるいは電子線を照射量4 μ C/cm²で照射した後、シクロデキストリンを含む現像液を用いて現像した。上記実施例と同様に、良好なサブミクロンオーダのレジストパターンを形成することが

できた。

なお、上述の実施例では包接材料としてシクロデキストリンを用いた場合について説明したが、包接材料はシクロデキストリンに限定されることはない。

〔発明の効果〕

以上のように、この発明によれば包接材料を含む現像液を用いることによって、レジストの残渣が発生しにくくなり、微細なレジストパターンを形成する上でその寸法精度を向上させることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の一実施例において用いられる溶解阻止剤としての感光性樹脂の模式図、第2図はこの発明の一実施例に用いられる包接材料としてのシクロデキストリンの模式図、第3図は感光性樹脂に形成された包接化合物の模式図である。

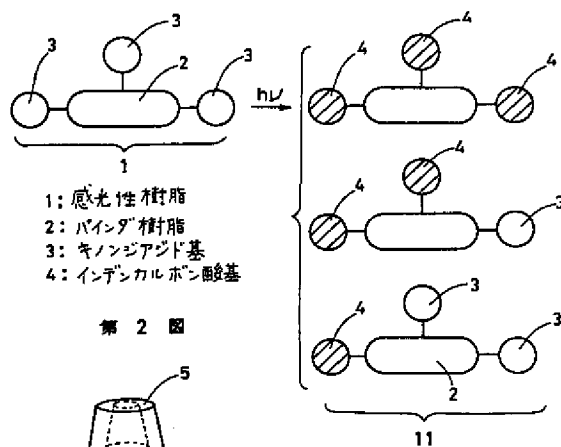
図において、1は感光性樹脂、2はバインダ樹脂、3はキノンジアジド基、4はインデンカルボン酸基、5はシクロデキストリン、6は包接化合物

物である。

なお、各図中、同一符号は同一または相当部分を示す。

代理人 大 岩 増 雄

第 1 図



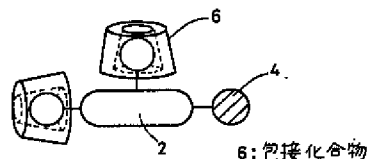
- 1: 感光性樹脂
2: バインダ樹脂
3: キノンジアジド基
4: インデンカルボン酸基

第 2 図



5: シクロデキストリン

第 3 図



6: 包接化合物

手続補正書(自発)

昭和 63 年 6 月 23 日



特許庁長官殿

1. 事件の表示 特願昭 62-253329 号

2. 発明の名称
レウストパターンの形成方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
住所 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
名称 (601) 三菱電機株式会社
代表者 志岐守哉

4. 代理人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
三菱電機株式会社内
氏名 (7375) 弁理士 大岩増雄
(連絡先 03(213)3421 特許部)



5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄、図面の簡単な説明の欄および図面の第1図

6. 補正の内容

(1) 明細書第5頁第15行および第8頁第18行の「バインダ樹脂」を「バラスト分子」に補正する。

(2) 図面の第1図を別紙のとおり補正する。

以上

方式
審査



第1図

